

⑤

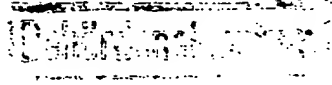
Int. Cl. 2:

C 11 D 1/72

7883

⑯ BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



DT 25 56 544 A 1

⑪

Offenlegungsschrift 25 56 544

⑫

Aktenzeichen: P 25 56 544.0

⑬

Anmeldetag: 16. 12. 75

⑭

Offenlegungstag: 30. 6. 77

⑮

Unionspriorität:

⑰ ⑱ ⑲

⑤

Bezeichnung: Maschinengeschirrspülmittel

⑦

Anmelder: Hoechst AG, 6000 Frankfurt

⑧

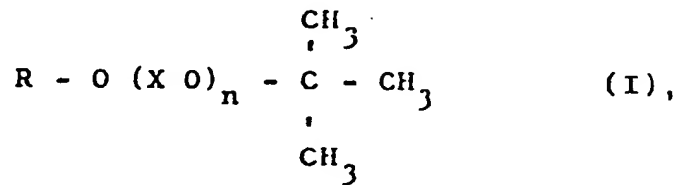
Erfinder: Billenstein, Siegfried, Dipl.-Chem. Dr.; Mücke, Rainer, Dipl.-Chem. Dr.;
8261 Burgkirchen; Bücking, Hans-Walter, Dipl.-Chem. Dr.,
6233 Kelkheim; Milewski, Eckhard, 6000 Frankfurt;
Schneider, Gerhart, Dipl.-Chem. Dr., 6240 Königstein

DT 25 56 544 A 1

Patentansprüche:

HOL 75/F 313

1. Maschinengeschirrspülmittel gekennzeichnet durch einen Gehalt an Verbindungen der allgemeinen Formel I



in der R einen Alkyl- oder Alkenylrest mit 6 bis 22 C-Atomen, X einen Alkylenrest mit 2 - 3 C-Atomen und n = 5 bis 50 bedeuten.

2. Maschinengeschirrspülmittel gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in der allgemeinen Formel I R für einen Alkylrest mit 8 bis 14 C-Atomen und n für 5 bis 30 steht.
3. Maschinengeschirrspülmittel gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen Gehalt an Verbindungen der allgemeinen Formel I von 0,5 - 20 Gew.-% aufweisen.

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT

-2-

Aktenzeichen:

HOE 75/F 313

Datum: 12.12.1975

Dr. GR/Rt

Maschinengeschirrspülmittel

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung schaum-
armer und ätzalkalibeständiger Polyglykol-tert.-butyläther
in Maschinengeschirrspülmitteln.

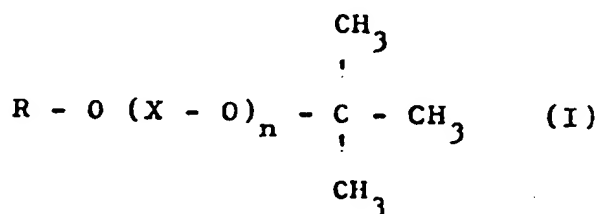
Es sind Reinigungsmittel bekannt, die als nichtionogene Tenside polyoxäthylierte Alkylphenole und polyoxäthylierte Fettalkohole enthalten. Diese Tenside besitzen sehr gute oberflächenaktive Eigenschaften und erfüllen in Bezug auf Reinigungswirkung die Anforderungen. Bei vielen Anwendungsgebieten, wie z. B. bei der Verwendung als Reinigungsmittel in Geschirrspülmaschinen, wirkt sich jedoch das starke Schaumvermögen dieser Verbindungen ungünstig aus.

Man hat bereits versucht, die starke Schaumneigung solcher Reinigungsmittel durch Mitverwendung geeigneter Komponenten, so z. B. von Blockpolymerisaten aus Polypropylenglykol und Äthylenoxid oder von anderen bekannten Schaumdämpfungssystemen zu reduzieren. Es werden hierbei jedoch nicht immer zufriedenstellende Ergebnisse erhalten. Ein Nachteil bei der Verwendung der bekannten nichtionogenen grenzflächenaktiven Verbindungen ist ferner, daß diese Produkte bei Anwesenheit stark alkalischer Stoffe, z. B. von Alkalihydroxiden, Alkalisilikaten oder Alkaliphosphaten, nicht ausreichend stabil sind. An den nichtionogenen Produkten treten durch Einwirkung der Alkalien Zersetzungen und/oder Verfärbungen auf.

Alkyl- bzw. Alkylphenolpolyglykoläther-benzyläther weisen diese Nachteile nicht auf. Doch sind diese Produkte biologisch nicht abbaubar.

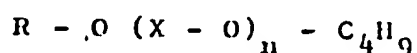
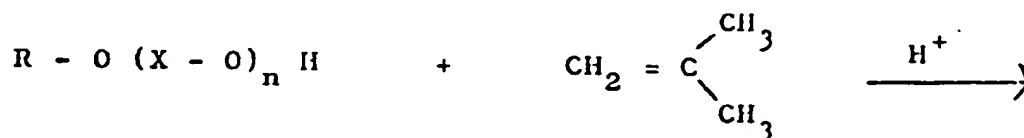
Es wurde nun gefunden, daß man Alkyl-polyglykoläther, die endständig über eine Ätherbindung durch eine tert. Butyl-Gruppe verschlossen sind, mit besonderem Vorteil als oberflächenaktive Komponente in Netz-, Wasch- und Reinigungsmitteln verwenden kann.

Gegenstand der Erfindung sind Reinigungsmittel, insbesondere Maschinengeschirrspülmittel, die nichtionogene Polyglykol-tert.-butyläther der allgemeinen Formel I



enthalten, wobei R für eine lipophile Gruppe, vorzugsweise einen geradkettigen oder verzweigten Alkyl- oder Alkylenrest mit 6 bis 22, insbesondere 8 bis 18 Kohlenstoffatomen steht, n 5 bis 50 vorzugsweise 5 bis 30 und X einen Alkylenrest mit 2 bis 3 Kohlenstoffatomen, wobei die Ätherkette $(\text{X} - \text{O})_n$ vollständig aus Äthoxyeinheiten besteht oder aber höchstens n/5 Isopropoxyeinheiten enthält.

Die Polyglykoläther-tert.-butyläther der Formel I können in an sich bekannter Weise hergestellt werden, z. B. durch Umsetzung der Alkyl-polyglykoläther mit Isobutylen in Gegenwart eines sauren Katalysators, wie p-Toluol-sulfonsäure oder Sulfonsäure-Ionenaustauscherharz.



Die erfindungsgemäß zu verwendenden Produkte zeigen in wäßriger Lösung eine äußerst schwache Schaumneigung. Sie können daher mit besonderem Vorteil als Schaumdämpfer für nichtionogene und kationaktive Verbindungen eingesetzt werden.

Die Produkte gemäß der Erfindung sind auch in alkalischer Lösung und in Gegenwart von Ätzalkali beständig. Sie besitzen ausgezeichnete grenzflächenaktive Eigenschaften und können daher mit besonderem Vorteil für solche Verwendungszwecke eingesetzt werden, bei denen gute Reinigungs- und Netzeigenschaften jedoch keine oder nur geringe Schaumbildung gefordert werden.

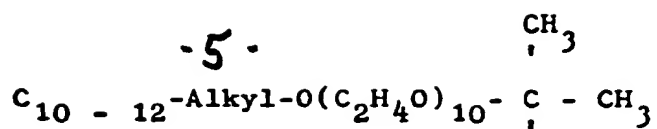
Wegen ihrer guten Alkaliverträglichkeit und wegen ihrer schaumdämpfenden Eigenschaften eignen sich die Verbindungen der Formel I mit Vorteil zur Herstellung von Spül- und Reinigungsmitteln, besonders zur Reinigung von Glas-, Geschirr, Flaschen und dergleichen. Die Produkte oder auch Mischungen der erfindungsgemäßen Produkte sind zur Herstellung von flüssigen oder festen Reinigungsmitteln geeignet. Sie können zweckmäßig in Kombination mit anderen üblichen nichtionischen, kationischen oder anionischen oberflächenaktiven Substanzen, Gerüstsubstanz und anderen Zusatz- oder Hilfsstoffen in den Wasch- und Reinigungsmittelformulierungen zur Verwendung kommen.

Der Gehalt der Produkte der Formel I in den Wasch- und Reinigungsmitteln kann in weiten Grenzen variieren. Er wird je nach Einsatzzweck und -bedingung der Reinigungsmittel im allgemeinen etwa 0,5 bis 20, insbesondere 1 bis 10 Gew.-% betragen. Es können jedoch auch ohne weiteres über diesen Bereich hinausgehende Mengen zur Anwendung kommen.

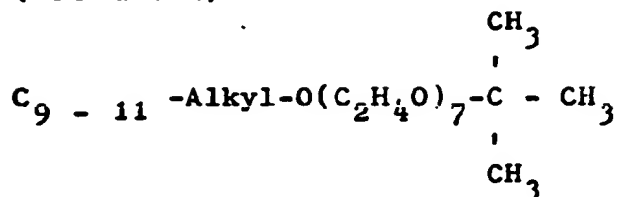
Besonders günstige anwendungstechnische Eigenschaften zeigen solche Alkylpolyglykoläther-tert.-butyläther der Formel I, in der R einen relativ kurzkettigen Alkylenrest mit insbesondere 8 bis 14 C-Atomen bedutet. Solche Produkte sind zum Beispiel:

2556544

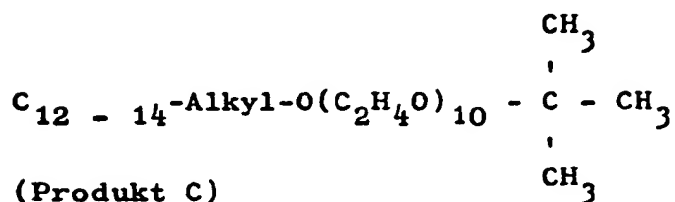
- 5 -



(Produkt A)



(Produkt B)



(Produkt C)

Nachstehende anwendungstechnische Beispiele zeigen die vorteilhaften Eigenschaften von Reinigungsmitteln gemäß der Erfindung mit einem Gehalt an Verbindungen der Formel I.

Beispiel 1:

Ein alkalisches Reinigungsmittel für Geschirrspülmaschinen besteht aus folgenden Bestandteilen:

- 2,0 Gewichtsteile des Produktes (A)
- 41,5 Gewichtsteile wasserfreies Natriumsilikat
- 35,0 Gewichtsteile Natriumtripolyphosphat
- 1,5 Gewichtsteile des Natriumsalzes der Dichlorisocyanursäure
- 20,0 Gewichtsteile Natriumcarbonat

Das flüssige Produkt (A) wird während des Mischens auf die übrigen pulverförmigen Substanzen aufgesprüht.

Beispiel 2:

Die Flüssigeinstellung eines Klarspülers besitzt die folgende Zusammensetzung:

- 11 Gewichtsteile des Produktes (C)
- 3 Gewichtsteile eines Umsetzungsproduktes von 1 Mol Isotridecylalkohol mit 5 Molen Äthylenoxyd
- 20 Gewichtsteile Zitronensäure
- 66 Gewichtsteile Wasser

In einem handelsüblichen Geschirrspülautomaten wurde das Klarspülmittel bei 80°C und einer Einsatzmenge von 0,5 g/l geprüft. Auch bei Verwendung von hartem Wasser traten keine Ablagerungen oder Schleierbildungen auf dem Spülgut auf. Die Schaumbildung war gering.

Beispiel 3:

Ein alkalisches Flaschenreinigungsmittel wurde durch Mischen folgender Komponente n bereitet:

- 25 Gewichtsteile Pentanatriumtripolyphosphat
- 25 Gewichtsteile Natriummetasilikat
- 32 Gewichtsteil Natriumcarbonat

2556544

- 7 -

15 Gewichtsteile Natriumhydroxid (pulverisiert)
3 Gewichtsteile des Produktes (A)

Das Flaschenreinigungsmittel zeigt bei Anwendung in einer Flaschenreinigungsmaschine keine Schaumbildung.

Bei einer Anwendungskonzentration von 1,5 Gew. % wurden Bier- und Milchflaschen, die teilweise noch mit Etiketten versehen waren, einwandfrei gereinigt. Die Etiketten wurden gut abgelöst.

Das Reinigungsmittel zeigt auch nach längerer Lagerung keine Verfärbung.

Das in Beispiel 1 beschriebene Reinigungsmittel wurde nach DIN 53902 (Schlagschaumzahl) vergleichend gegenüber einem analog aufgebauten Maschinengeschirrspülmittel geprüft, das anstelle des Produktes (A) gemäß der Erfindung die gleiche Menge eines Umsetzungsproduktes von 1 Mol Isotridecylalkohol mit 10 Molen Äthylenoxid enthielt (Produkt I). Die Prüfungen wurden jeweils in Wasser von 0° und 15° deutscher Härte, bei 40°C mit einer Konzentration des Spülmittels von 5 g pro Liter, jeweils mit und ohne Reinigungsgut (mit Belastung / ohne Belastung) durchgeführt. Die Schaumhöhe wurde jeweils sofort und nach 5 Minuten gemessen.

Tabelle 1

Schaumverhalten von Maschinengeschirrspülmitteln nach Beispiel 4, Schaumhöhe in cm³ bei 40°C (DIN 53902)

Produkt	Wasser 0° dH				Wasser 15° dH			
	ohne Bel.	mit Bel.	ohne Bel.	mit Bel.	ohne Bel.	mit Bel.	ohne Bel.	mit Bel.
	sofort	n.5'	sofort	n.5'	sofort	n.5'	sofort	n.5'
(A)	-	-	-	-	-	-	-	-
(I)	90	70	100	60	90	60	80	60

- = kein Schaum

Das Schaumverhalten des in Beispiel 3 beschriebenen Flaschenreinigungsmittels wurde vergleichend gegenüber analog aufgebauten Flaschenreinigungsmitteln untersucht, die lediglich anstelle des Produktes (A) die gleiche Menge

- a) eines Umsetzungsproduktes von 1 Mol Isotridecylalkohol mit 10 Molen Äthylenoxid (Flaschenreinigungsmittel X) und
- b) einer Anlagerungsverbindung von 12 Molen Äthylenoxid an 1 Mol Hexadecylalkohol, die mit 1 Mol Benzylchlorid weiter umgesetzt wurde (Flaschenreinigungsmittel Y) enthielten.

Die Schaumprüfungen wurden nach DIN 53902 jeweils mit und ohne Reinigungsgut (mit Belastung / ohne Belastung) bei 20^o, 50^o und 70^oC mit Lösungen in Wasser von 0^o und 15^o deutscher Härte vorgenommen, die im Liter 5 g der jeweiligen Flaschenreinigungsmittel enthielten. Die Schaumhöhe wurde jeweils α sofort und β nach 5 Minuten gemessen.

Die in Tabelle 2 zusammengestellten Ergebnisse zeigen deutlich die Überlegenheit des Flaschenreinigungsmittels gemäß der Erfindung gegenüber den zum Vergleich herangezogenen Produkten.

Tabelle 2

Schaumverhalten von Flaschenreinigungsmitteln nach Beispiel 2
Schaumhöhe in cm

Wasser	20°C				50°C			
	0 dH		15 dH		0 dH		15 dH	
Produkt	ohne Bel.	mit Bel.	ohne Bel.	mit Bel.	ohne Bel.	mit Bel.	ohne Bel.	mit Bel.
	sof. n.5'	sof. n.5'	sof. n.5'	sof. n.5'	sof. n.5'	sof. n.5'	sof. n.5'	sof. n.5'
(X)	80	60	100	80	80	60	70	50
(Y)	60	40	70	40	70	40	80	60
(A)	-	-	-	-	-	-	-	-

- = kein Schaum

255.344

709826/0977

ORIGINAL INSPECTED

Wasser	70°C					
	0 dH			15 dH		
Produkt	ohne Bel. mit Bel. sof. n.5' sof. n.5'			ohne Bel. mit Bel. sof. n.5' sof. n.5'		
	50	20	70 40	70	40	70 40
(X)	-	-	-	-	-	-
(Y)	-	-	-	-	-	-
(A)	-	-	-	-	-	-

- = kein Schaum

